

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09238645  
PUBLICATION DATE : 16-09-97

APPLICATION DATE : 08-03-96  
APPLICATION NUMBER : 08079381

APPLICANT : MEIJI MILK PROD CO LTD;

INVENTOR : KENJO HISAYOSHI;

INT.CL. : A23L 1/24 A23L 1/304

TITLE : METHOD FOR PREVENTING PRECIPITATION OF INSOLUBLE CALCIUM AND IMPROVING TASTE OF LIQUID FOOD

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new insoluble calcium composition usable as an additive for liquid food without causing the precipitation of the composition or the lowering of the taste and quality of the food by compounding an insoluble calcium-enriching agent with lecithins and a polyglycerol fatty acid ester.

SOLUTION: This calcium composition contains (A) an insoluble calcium-enriching agent selected from calcium carbonate, calcium phosphate, calcium citrate, calcined calcium and uncalcined calcium, (B) lecithins and (C) a polyglycerol fatty acid ester (e.g. pentaglycerol monolaurate). The composition is produced preferably by compounding 0.01-20wt.% (in terms of calcium) of the component A finely crushed to an average particle diameter of 0.1-0.6 $\mu$ m with 0.01-20wt.% of the component B and 0.01-20wt.% of the component C having an HLB of 8-18 and preparing a mixed aqueous dispersion from the mixture.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-238645

(43)公開日 平成9年(1997)9月16日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

A 23 L 1/24  
1/304

識別記号

序内整理番号

F I

A 23 L 1/24  
1/304

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全5頁)

(21)出願番号 特願平8-79381

(22)出願日 平成8年(1996)3月8日

(71)出願人 000006138

明治乳業株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番6号

(72)発明者 久保田 康史

東京都東村山市栄町1-21-3 明治乳業  
株式会社中央研究所内

(72)発明者 稲垣 宏樹

東京都東村山市栄町1-21-3 明治乳業  
株式会社中央研究所内

(72)発明者 中坪 正

東京都東村山市栄町1-21-3 明治乳業  
株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 戸田 親男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液状食品における不溶性カルシウムの

沈降防止・風味改善法

(57)【要約】

【解決手段】炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、クエン酸カルシウム、及び／又は、(未)焼成カルシウムからなる不溶性カルシウム強化剤；レシチン、酵素処理レシチン、及び／又は、酵素分解レシチンなどの分散剤；ポリグリセリン脂肪酸エステル；の3成分を含有することを特徴とする不溶性カルシウム組成物。

【効果】 本組成物を液状食品に添加することにより、カルシウムを強化することができるが、その際、カルシウムの沈降もなく、液状食品の風味、品質の劣化も生じない。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、クエン酸カルシウム、焼成カルシウム、未焼成カルシウムの1種または2種以上を併用した不溶性カルシウム強化剤；レシチン類；及び、ポリグリセリン脂肪酸エステル；の3成分を含有すること、を特徴とする不溶性カルシウム組成物。

【請求項2】 平均粒径が0.1～0.6μmになるまで微細に粉碎した不溶性カルシウム強化剤をカルシウム含量として0.01～20重量%相当量添加し、およびレシチン類0.01～20重量%、HLB 8～18のポリグリセリン脂肪酸エステル0.01～20重量%添加した水相混合分散液タイプとしてなること、を特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 請求項1又は請求項2に記載の不溶性カルシウム組成物を使用してなること、を特徴とする液状食品。

【請求項4】 該不溶性カルシウム組成物の使用量が、液状食品中の最終添加量として、カルシウム含量0.001～1.0重量%相当量の不溶性カルシウム強化剤、レシチン類0.00001～2.0重量%、HLB 8～18のポリグリセリン脂肪酸エステル0.00001～2.0重量%であること、を特徴とする請求項3に記載の液状食品。

【請求項5】 請求項1又は請求項2に記載の不溶性カルシウム組成物を使用することを特徴とする、液状食品において、不溶性カルシウム強化剤の沈降を防止し、不溶性カルシウム強化剤由来の異味、異臭をマスキングし、及び／又は、風味、品質を改善する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液状食品のカルシウム強化に関するものであり、更に詳細には、液状食品中での不溶性カルシウム強化剤の沈降を防止し、風味を改善するためのトータルシステムに関するものである。すなわち本発明は、牛乳、加工乳、乳飲料、発酵乳、乳酸菌飲料、果汁・野菜搾汁・コーヒー・紅茶・緑茶・麦茶・ウーロン茶・野草茶・ココア・豆乳・しるこ・ビタミン添加ドリンク等の清涼飲料、内服液、味噌汁、ドレッシング、液体調味料等の液状食品に関し、カルシウム強化を目的として添加する不溶性カルシウム強化剤由來の沈殿を防止し、かつ不溶性カルシウム強化剤由來の異味異臭をマスキングすることにより、液状食品の視覚的・商品価値の向上、および風味の向上に資するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、牛乳、加工乳、乳飲料、発酵乳、乳酸菌飲料、果汁・野菜搾汁・コーヒー・紅茶・緑茶・麦茶・ウーロン茶・野草茶・ココア・豆乳・しるこ・ビタミン添加ドリンク等の清涼飲料、内服液、味噌汁、ド

レッシング、液体調味料等の液状食品に関して、カルシウム強化を目的として塩化カルシウム、乳酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、パントテン酸カルシウム等の可溶性カルシウム強化剤を使用・添加した場合、可溶化したカルシウムイオン、もしくは対応した陰イオン由來の塩味・苦味・酸味等により液状食品本来の風味を著しく損ったり、また殺菌加熱を行うとこれらのイオンが液状食品中に含有するタンパク等に作用して熱凝固沈殿物を生成するなど、これらの可溶性カルシウム強化剤の使用にあたり、その種類の選択・添加量に自ずから強い制約がある。

【0003】一方、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、クエン酸カルシウム、焼成カルシウム、未焼成カルシウム等の不溶性カルシウム強化剤の場合、現在、ボールミル、ナノマイザー等による機械的磨碎により平均粒径が0.2μm以下まで微粉末化することは可能であるが、磨碎直後より不溶性カルシウム強化剤粒子同士の二次凝集が生じ、結果として数～数十μm程度の粒径の巨大粒子となる。そのため、これらの不溶性カルシウム強化剤微粉末の二次凝集を防止する目的で、高HLBのショ糖脂肪酸エステル、アルギン酸プロピレングリコールエステル、メタリン酸ナトリウムを添加した商品が実用化されている。

【0004】しかし、これらはいずれも添加した乳化剤・安定剤由來の塩味・苦味等の異味・異臭があり、可溶性カルシウム強化剤同様、液状食品本来の風味を損う場合がある。また、弱酸性、もしくは高イオン強度下の液状食品では不溶性カルシウム強化剤粒子が不安定化、二次凝集による沈殿の発生を生じる場合があり、いずれにしてもこれらの商品を使用するにあたっては、可溶性カルシウム強化剤の使用と同様、その種類の選択・添加量に自ずから強い制約を受けることは否めない。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】このような従来の技術では、適用する液状食品のpH、イオン強度、粘度、糖度、タンパク含量とその種類、脂肪含量等の特性の相違により使用する可溶性カルシウム強化剤、および不溶性カルシウム強化剤の選択に困難を来たすばかりではなく、また、その選択は必要とするカルシウム強化量、液状食品本来の風味を損わない程度の風味の維持、さらにはタンパクの凝集沈殿・カルシウム強化剤粒子の二次凝集による沈殿の発生の抑制をも規制してしまう。さらには、その選択は必ずしも最適な経済的な原材料コストを満たすものではない。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、本発明者らは、カルシウム強化を目的とした液状食品に関して、pH、イオン強度、粘度、糖度、タンパク含量とその種類、脂肪含量等、の液状食品の特性の相違に影響を受けることな

く、必要とするカルシウム強化量の添加、液状食品本来の風味を損わない程度の風味の維持、さらにはタンパクの凝集沈殿・カルシウム強化剤粒子の二次凝集による沈殿の発生の防止を達成する方法につき、鋭意検討を重ねてきた。

【0007】そして、液状食品に使用すればますます沈降する可能性が高い不溶性カルシウム強化剤にあえて着目し、そして各方面から研究を行った結果、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、クエン酸カルシウム、焼成カルシウム、未焼成カルシウムの1種または2種以上を併用した不溶性カルシウム強化剤に対し、分散剤としてレシチン類と、ポリグリセリン脂肪酸エステルとを併用添加することにより、液状食品中での不溶性カルシウム強化剤の沈降を防止し、かつ不溶性カルシウム強化剤由来の異味臭をマスキングすることに成功した。しかもこの技術によれば、液状食品のpH、イオン強度、粘度、糖度、タンパク含量とその種類、脂肪含量等の特性の相違の影響をほとんど受けないことをはじめて見出した。

【0008】本発明は、このような有用な新知見に基づき、更に研究の結果、遂に完成されたものであって、不溶性カルシウム強化剤、レシチン類、及びポリグリセリン脂肪酸エステルからなる、新規な不溶性カルシウム組成物を用いることにより、液状食品における不溶性カルシウムの沈降防止・風味改善を行うトータルシステムに関するものである。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明に適用し得るカルシウム強化を目的とした液状食品は、牛乳、加工乳、乳飲料、発酵乳、乳酸菌飲料、果汁・野菜搾汁、コーヒー・紅茶・緑茶・麦茶・ウーロン茶・野草茶・ココア・豆乳・しるこ・ビタミン添加ドリンク等の清涼飲料、内服液、味噌汁、ドレッシング、液体調味料等の広範囲に亘る。

【0010】使用可能な不溶性カルシウム強化剤は、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、クエン酸カルシウム、焼成カルシウム、及び／又は、未焼成カルシウムである。焼成カルシウムは、卵殻、貝殻、骨から得た天然カルシウム（炭酸カルシウム、リン酸カルシウム等を含有成分とするもの）を焼成処理して得たものであり、未焼成カルシウムは焼成処理する前の天然カルシウムを指すものである。

【0011】不溶性カルシウム強化剤は、その粒子の粒径を平均粒径が0.1～0.6μm程度となるまで微粉末化する必要がある。平均粒径が0.6μmを越えるようになると、不溶性カルシウム強化剤自身の密度により水槽中での分散・懸濁状態の維持が困難となり、速やかに沈降してしまう。不溶性カルシウム強化剤の微粉末化は、ボールミル、ジェットミル、ナノマイザー等による機械的磨碎による方法が一般的であるが、平均粒径が0.1～0.6μm程度となるまで微粉末化するには、炭酸カルシウム、リン酸カルシウムが最も適している。

クエン酸カルシウムは、液状食品への添加濃度によっては一部可溶化が起こることがあるが、この点を避けねば充分に使用可能である。

【0012】レシチン類としては、レシチン、酵素分解レシチン、脂肪酸基を交換した酵素処理レシチンの1種又は2種以上が併用されるが、更に、酸により加水分解したレシチン、アセチル化レシチン、水酸化レシチン、水添レシチン、ハロゲン化レシチン、スルホン化レシチンなどの改質レシチンも使用可能であり、精製物が使用できることはもちろんのこと、粗製物や含有物も使用することができ、卵黄レシチン、大豆レシチン等も使用可能である。

【0013】ポリグリセリン脂肪酸エステルとしては、グリセリンを重合させたポリグリセリンに脂肪酸をエステル化したポリグリセリン脂肪酸エステルをすべて指すものであって、ペント（又はデカ）グリセリンモノラウリン酸エステル、同モノステアリン酸、同モノパルミチン酸、同モノミリスチン酸、同モノオレイン酸エステルその他各種のポリグリセリン脂肪酸エステルであって、HLBが8～18のものがすべて使用可能である。

【0014】分散剤として使用したレシチン、酵素処理レシチン、酵素分解レシチン等のレシチン類と、HLB 8～18のポリグリセリン脂肪酸エステルとは、おのおの平均粒径が0.1～0.6μmの不溶性カルシウム強化剤の微細粒子に対して優れた沈降防止効果を示した。これらの分散剤は、いずれも、不溶性カルシウム強化剤の微細粒子表面に吸着し、粒子表面を親水性にする結果、水相との親和性を増し、粒子同士の二次凝集を防止するため、優れた沈降防止効果を発揮するものと考えられる。しかし、分散剤としてレシチン類を単独使用した場合、液状食品の種類によっては最終添加量が0.01%を越えるようになるとレシチン類特有の苦味が発現するようになり、風味の点で問題を生じる。そこで、本発明者は、これにポリグリセリン脂肪酸エステルを併用添加を試みたところ、レシチン類特有の苦味が完全に消失することを新たに見い出したものである。

【0015】一方、液状食品への分散剤としてのポリグリセリン脂肪酸エステルの単独添加は、不溶性カルシウム強化剤の微細粒子に対して優れた沈降防止効果を発揮するが、液状食品の種類によっては含有するタンパクと反応してタンパク由来の凝集物を生成する場合がある。しかし、これもレシチン類を併用添加することによりタンパク由来の凝集物の生成を抑制することができ、これら2種類の分散剤の併用添加は合理に適った技術と言える。このような技術は従来報告されておらず、新規な発明であって、まさに画期的である。

【0016】これらのことから、不溶性カルシウム強化剤、レシチン類、ポリグリセリン脂肪酸エステルの3成分からなる不溶性カルシウム組成物において、各成分の液状食品への添加量について、カルシウム強化剤粒子の

沈降防止効果を発現する範囲について鋭意検討したところ、液状食品中の最終添加量として、カルシウム含量0.001~1.0重量%相当量の不溶性カルシウム強化剤の添加に対して、レシチン類0.00001~2.0重量%、HLB 8~18のポリグリセリン脂肪酸エステル0.00001~2.0重量%でその効果が認められた。

【0017】また、実際の工業的生産において本発明を応用する場合、平均粒径が0.1~0.6 μmになるまで微細に粉碎した不溶性カルシウム強化剤をカルシウム含量として0.01~20重量%相当量添加、およびレシチン類0.01~20重量%、HLB 8~18のポリグリセリン脂肪酸エステル0.01~20重量%添加の

範囲で水相混合分散液を製造すればよい。

【0018】以下、本発明の実施例について述べる。

【0019】

【実施例1】各々平均粒径の異なる炭酸カルシウム強化剤30%、精製大豆レシチン2%、ペンタグリセリンモノラウリン酸エステル5%、水63%よりなる混合分散調合液を作製し、これを牛乳に0.5%添加した後、均質機にて150kg/cm<sup>2</sup>の圧力にて均質化し、次いでUHT殺菌機にて130°C、2秒間殺菌した。一夜静置後の試料につき、炭酸カルシウム粒子の沈降の程度、および風味を観察した。その結果を下記表1に示した。

【0020】

【表1】

試 料	No.1	No.2	No.3	No.4
平均粒径(μm)	0.3	0.6	0.8	1.2
沈殿(目視検査)	なし	なし	わずかにあり	あり
風味	良好	良好	良好	良好

【0021】上記結果から明らかなように、炭酸カルシウムの平均粒径が0.6 μm以下の混合分散調合液を用いた場合に、風味が良好で炭酸カルシウム粒子の沈降が認められないカルシウム強化牛乳を得ることができた。

【0022】

【実施例2】平均粒径0.3 μmの炭酸カルシウムを下記表2に示したような配合で混合分散調合液を作製した。

【0023】

【表2】

調合液①	調合液②	調合液③	調合液④
炭カル 30	炭カル 30	炭カル 30	炭カル 30
A-1 10	A-2 10	A-3 10	A-2 3
水 60	水 60	水 80	A-3 7 水 60

炭カル：炭酸カルシウム、A-1：メタリン酸ナトリウム、  
A-2：酵素分解大豆レシチン、  
A-3：ペンタグリセリンモノステアリン酸エステル

【0024】これらの混合分散調合液をそれぞれ0.8%、コーヒーエキス(糖度25%)2%、牛乳25%、砂糖5%、水67.2%よりなるコーヒー入り清涼飲料水(pH調整剤にてpH 6.8に調整)を作製し、均質機にて150kg/cm<sup>2</sup>の圧力にて均質化後、UHT

殺菌機にて130°C、2秒間殺菌した。一夜静置後の試料につき、炭酸カルシウム粒子の沈降の程度、および風味を観察した。その結果を下記表3に示した。

【0025】

【表3】

試 料	調合液 ①使用	調合液 ②使用	調合液 ③使用	調合液 ④使用
沈殿(目視検査)	なし	なし	わずかにあり	なし
風味	後味に塩味	後味に塩味	良好	良好

【0026】上記結果から明らかなように、分散剤として酵素分解大豆レシチン、ペンタグリセリンモノステアリン酸エステル併用のコーヒー入り清涼飲料水は、炭酸カルシウム粒子の沈降は全く認められず、また風味も良好であった。一方、分散剤としてメタリン酸ナトリウムを用いたコーヒー入り清涼飲料水は炭酸カルシウム粒子の沈

降は全く認められなかったものの後味に塩味が強く残り、商品的価値を有しなかった。

【0027】

【発明の効果】本発明によれば、液状食品に添加使用した不溶性カルシウム強化剤は、液状食品において沈降することなく、また、液状食品の風味、品質を低下な

いし変化させることがない。その適用範囲は、液状食品のpH、イオン強度、粘度、糖度、タンパク含量とその種類、脂肪含量等の特性の相違の影響を受けず、カルシウム強化を目的とした牛乳、加工乳、乳飲料、発酵乳、乳酸菌飲料、果汁・野菜搾汁・コーヒー・紅茶・緑茶・

麦茶・ウーロン茶・野草茶・ココア・豆乳・しるこ・ビタミン添加ドリンク等の清涼飲料、内服液、味噌汁、ドレッシング、液体調味料等の広範囲の液状食品に応用可能であり、食品産業分野での利用価値は極めて広い。

---

フロントページの続き

(72)発明者 見城 尚義  
東京都東村山市栄町1-21-3 明治乳業  
株式会社中央研究所内

